

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—172245

⑤ Int. Cl.³
C 03 C 17/30
C 09 K 3/18
C 07 F 7/08

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

8017—4G
7229—4H
7329—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ガラスの表面処理剤

横浜市緑区大熊町39

⑯ 特 願 昭57—53721

⑰ 発 明 者 山岸展幸

⑱ 出 願 昭57(1982)4月2日

横浜市旭区鶴ヶ峰2—59—1

⑲ 発 明 者 小田吉男

⑱ 出 願 人 旭硝子株式会社

横浜市保土ヶ谷区上菅田町435

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑲ 発 明 者 松尾仁

⑲ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ガラスの表面処理剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $(R^1(X)_n \text{OONa})_a B^1(Z)_b Y^1 4-a-b$ で

表わされるポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物と、一般式 $B^1 R^2 c Y^2 4-c$ で表わされるシラン化合物とからなるガラスの表面処理剤。

[但し、上記一般式において、 R^1 は炭素数1～20個のポリフルオロアルキル基であつてエーテル結合を1個以上含んでいてもよい、 R^2 及び R^3 は水素原子又は低級アルキル基、 X は $-\text{CON}(R^2)-Q-$ 又は $-\text{BO}_2\text{N}(R^2)-Q-$ (但し、 R^2 は前記と同様、 Q は二価の有機基を示す)、 A はアルキレン基、 Z は低級アルキル基、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれハロゲン、アルコキシ基又は $R^3\text{COO}-$ (但し、 R^3 は水素原子又は低級アルキル基を示す)、 n は0又は1の整数、 a は1～3の整数、 b は0又は1～2の整数、

c は0又は1～2の整数を示す。]

(2) R^1 が炭素数1～20個のポリフルオロアルキル基である特許請求の範囲第1項記載の表面処理剤。

(3) R^1 が $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2-$ (但し、 m は1以上の整数)である特許請求の範囲第1項記載の表面処理剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス表面に撥水性、撥油性、耐汚染性、低反射性などを付与する処理剤に関し、更に詳しく言えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又は、該化合物の部分加水分解縮合物とアルコキシあるいはハロゲン等シラン化合物とからなる新規なガラスの表面処理剤に関するものである。

ガラス板、鏡、ガラス容器、ガラス器具、メガネレンズなどガラス製品の表面は大気中の湿度及び温度の影響により水分が凝結したり、水によつて濡らされた場合、これら水分中にガラ

BEST AVAILABLE COPY

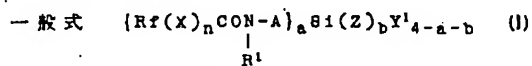
ス成分が溶出し、アルカリ性となるため表面が容易に浸蝕されて、いわゆる曇けを生ずることは周知である。又、大気中に浮遊する微細な塵や油滴粒子が付着してガラス表面を汚染したり、特に自動車、航空機、鉄道車輛のウィンドーにおいて雨水などの水滴が付着してガラスの透明性あるいは透視性を阻害する。このため、従来から、ガラス表面を撥水性にするため、例えばシリコン系ワックス、ポリシロキサンからなるシリコン油や界面活性剤などを直接塗布する表面処理剤が提案されている。然るに、これらは塗布に伴う前処理を必要とされるものが多く、特に塗布ムラ、長期の耐久性、撥油性及び耐汚染性については満足し得る結果は得られていない。

本発明者は、前記の如き問題点の認識に基づいて、ガラス表面に撥水性、撥油性、耐汚染性などを長期間にわたって付与し得る優れたガラス表面の処理剤を提供すべく種々研究、検討を重ねた結果、本発明を完成したものである。

はハロゲン等シラン化合物を混合使用するとガラスとの接着面における架橋度が増大し、接着性及び撥水撥油性が向上し、高性能の表面処理剤が得られるという事を見出したものである。

また、かゝる特定の表面処理剤の薄膜をガラス表面に形成させると、反射率が小さくなり、その結果ガラスの透視性などの阻害要因を解消可能であるという利点も発揮される。

かくして、本発明は前記知見に基づいて完成されたものであり、



〔但し、Rf は炭素数1～20個のポリフルオロアルキル基であつてエーテル結合を1個以上含んでいてもよい、R¹は水素原子又は低級アルキル基、X は -CON(R²)-Q- 又は -SO₂N(R²)-Q- (但し、R²は水素原子又は低級アルキル基、Q は二価の有機基を示す)、A はアルキレン基、Z は低級アルキル基、Y¹及びY²はそれぞれハロゲン、アルコキシ基又はR³COO- (但し、R³は

即ち、本発明者の研究によれば、ポリフルオロアルキル基(以下、Rf 基と略す)含有の表面処理剤においてRf 基の臨界面張力は20 dyn/cm以下と低く、水はもとより油類のそれよりも低いため、Rf 基がガラス表面を覆うと撥水撥油性が付与できること、さらに、Rf 基をガラス表面に効率よく配向させるにはアミド基が有用であり、撥水撥油性を高める機能を付与し得るという事を見出した。又、Rf 基含有化合物をガラス表面へ強固に接着して、撥水撥油性を長期にわたり付与するためにはガラス表面のSiOH 基と反応する-Si-O-R、-Si-Hal (Hal はハロゲン)の存在が好ましく、かゝる-Si-O-Rなどは水の存在で加水分解し、架橋反応を起すこと及びガラス表面のSiOH と反応してガラス表面に化学的に接着し得ることが可能となる。

而して、本発明者の研究によればRf 基含有化合物とシラン化合物の反応により合成されるRf 基含有シラン化合物に、アルコキシあるいは

元素又は低級アルキル基)、n は0又は1の整数、a は1～3の整数、b は0又は1～2の整数を示す。〕で表わされるRf 基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物と、一般式 $\text{SiR}^2_c \text{Y}^2_{4-c}$ (II) (但し、R², Y²は前記と同じ、c は0又は1～3の整数)で表わされるシラン化合物からなる新規なガラスの表面処理剤を提供するものである。

本発明の処理剤は、Rf 基が高密度化されているので高い撥水撥油性を発揮し得るものである。しかも、アミド基を含み、Rf 基をガラス表面に配向させやすくし、さらに、シランは水の存在で加水分解することにより、架橋反応及びガラスのSiOH 基との反応が促進されて、ガラス表面に化学的に接着する。又、シラン化合物は架橋密度を増大させるのに有用であり、さらに、接着性及び撥水撥油性などを向上させ得るものである。

本発明における処理剤は前記の如き一般式(I)のRf 基含有シラン化合物又は、該化合物の部

分加水分解縮合物と、一般式(II)のシラン化合物とからなるが、Rf 基含有シラン化合物のRf は炭素数1~20個のパーフルオロアルキル基あるいはエーテル結合を1個以上含む

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \quad \quad \text{CF}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}- \end{array}$$
 であるのが望ましく、特に炭素数4~12個のパーフルオロアルキル基、mは2~10の整数であることが好適である。R¹は水素原子又は炭素数1~4の低級アルキル基のいずれでも良い。Xは-CON(R¹)-Q-又は-SO₂N(R¹)-Q-が選定されるが、R²は水素原子又は炭素数1~4の低級アルキル基であり、Qは二価の有機基で、好ましくは-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-が選定される。Aはアルキル基で-(CH₂)₃-が好ましい。Zは炭素数1~4の低級アルキル基が選定される。Y¹及びY²はそれぞれハロゲン、アルコキシ基又はR³COO-でR³は水素又は低級アルキル基であり、Y¹及びY²は好ましくはCl, -OCH₃, -OC₂H₅, CH₃COO-, C₂H₅COO-が選定される。nは0又は1の整数

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \quad \quad \text{CF}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$$
 が挙げられる。

一般式(II) SiR³_cY²_{4-c}のシラン化合物において、R³は水素原子又は炭素数1~4の低級アルキル基、Y²はハロゲン又は炭素数1~4個のアルコキシ基あるいはR³COO-から選定され、好ましくはCl, -OCH₃, -OC₂H₅, CH₃COO-, C₂H₅COO-である。

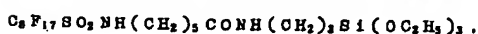
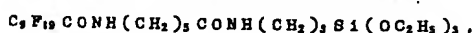
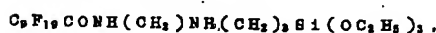
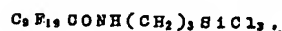
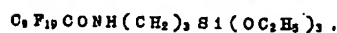
本発明の処理剤は一般式(I)のRf 基含有シラン化合物と一般式(II)のシラン化合物とを混合することにより提供されるが、両化合物を水の存在下に混合して反応することにより得ることができる。両化合物の混合割合はRf 基含有シラン化合物に対してシラン化合物10~90重量%、好ましくは30~70重量%である。水の添加量はRf 基含有シラン化合物に対して10~1000モル%、好ましくは100~500モル%である。

かくして得られる本発明の処理剤は、常法に

であり、aは1~3の整数であり、bは0又は1~2の整数である。

而して、一般式(I)のRf 基含有シラン化合物は種々の方法あるいは経路で入手され得るが、通常はRf(X)_n-COOR¹化合物とH₂NASiY₃化合物との反応を含む工程によつて合成される。かかる合成反応は活性水素をもたない溶媒を使用してもよく、反応温度は0~150℃、好ましくは40~80℃、反応時間は1~50時間、好ましくは2~10時間で行われる。

本発明において、一般式(I)のRf 基含有シラン化合物としては、例えば



従つて乳濁液、溶剤溶液、エアゾールなど任意の形態に調製される。例えば、溶剤溶液型のもものは、混合生成物を塩素系あるいは弗素系など適当な有機溶剤の1種又は2種以上の混合溶媒中に溶解させて調製される。又、エアゾール型のもものは、前記の如き溶剤型の溶剤溶液を調製し、さらにエアゾール噴射剤を添加して適当な容器に充填すれば良い。通常、反応生成物は溶剤に対して10~30重量%溶液として調製されるが、塗布の作業性から15~25重量%が好ましい。

本発明のガラスの表面処理剤は被処理ガラス製品の形状や前記調製形態に応じて任意の方法で被処理ガラス製品に適用され得る。例えば、溶剤溶液型のものである場合には、浸漬塗布、吹付けなどの如き被覆加工の既知の方法によりガラス製品の表面に付着させる方法が採用され得る。ガラス表面に付着後は100%相対湿度下、100℃以上の温度で20分間以上の処理を施すのが好ましく、処理剤のガラス表面へ

BEST AVAILABLE COPY

の接着を強固なものとなし得る。

本発明の処理剤は他のRf基含有化合物、各種重合体、その他のブレンダーなどを混合しても良く、さらに帯電防止剤、架橋剤など適宜添加剤を添加して使用することも可能である。

本発明の表面処理剤で処理され得るガラス製品は特に限定されることなく種々の例が挙げられ、例えば、ガラス板、鏡、ガラス容器、ガラス器具、メガネレンズなどに適用され得る。

本発明の処理剤の評価法は、撥水性はガラス表面上に水を置き接触角を測定することにより行い、親油性は同様にヘキサデカンの接触角を測定することにより行つた。また、反射率は、正反射光測定付属装置付323形(日立製作所社製の自動記録分光光度計)を使用して、入射角5°で測定した。尚、塗膜の厚みは、“タリスステップ”(Rank Taylor/Hobson社製)を使用し、針圧を測定して求めた。

次に本発明の実施例について、さらに具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するも

のではないことは勿論である。

合成例1

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ (nは6, 8, 10, 12の混合物であり平均値は9.0) 11.2g (0.2モル)、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 4.42g (0.2モル)、乾燥テトラヒドロフラン150gを、温度計、冷却管及び攪拌機を装着した内容積300mlのガラス製四ツ口フラスコに入れ、乾燥窒素気流下でゆつくり攪拌しながら室温(約60℃)で5時間反応させた。テトラヒドロフランを溜去し反応生成物を得た。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ であり、転化率は100%であつた。

合成例2

CF_3 CF_3
| CF_3 |
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 6.90g (0.1モル)、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 2.21g (0.1モル)、乾燥テトラヒドロフラン150gを合成例1と同様の方法で反応させた。

反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析

すると CF_3 CF_3
| CF_3 |
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ であり、転化率は100%であつた。

実施例1

合成例1で合成した $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (nは6, 8, 10, 12の混合物であり平均値は9.0) 7.17g (0.1モル)、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 3.58g (0.2モル)、水6.60g (0.37モル)を温度計及び攪拌機を装着した内容積250mlの三ツ口フラスコに仕込み、25℃で攪拌しながら10分間反応後、 H_2SO_4 0.2gを添加してさらに25℃で攪拌しながら20分間反応を行い、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の反応生成物を得た。

前記反応生成物2.0gをクロン(R-113:旭硝子社製品)で希釈して100gとし、溶剤溶液を調製した。別に、洗剤及びアセトンで洗浄し、1%塩酸溶液に浸漬後乾燥したガラス板(ソーダ石灰ガラス)を用意して、表面に調

製済みの溶剤溶液をアプリケーションで塗布し、100%相対湿度中、120℃、20分間キュアリングを行つた後、水及びヘキサデカンの接触角を測定した。測定結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1における $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の反応生成物5gを、R-113/アセトン混合溶媒(3/1)で希釈して500gとし、溶剤溶液を調製した。別に洗剤及びアセトンで洗浄し、1%塩酸溶液に浸漬後乾燥したガラス板(ソーダ石灰ガラス)を用意した。このガラス板を前記溶剤溶液中に浸漬し、引上速度50cm/分で引き上げ、160℃で1時間乾燥した。膜厚は0.1μであり、反射率は1.1%であつた(光の波長540nm)。尚、未処理ガラス板の反射率は4.2%であつた。

実施例3

CF_3
|
合成例2で合成した $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2$

CF_3
 $|$
 $\text{CF}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ と $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を実施
 例 1 と同様の方法で反応させて $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$

CF_3 CF_3
 $|$ $|$
 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 / \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
 の反応生成物を得た。この反応生成物を実施例
 1 と同様の方法でガラス板の塗布、処理後、水
 及びヘキサデカンの接触角を測定した。測定結
 果を第 1 表に示す。

実施例 4

実施例 2 において、実施例 1 の反応生成物の
 代わりに実施例 3 の反応生成物を使用した他は、
 同様に処理し、膜厚 0.1μ の薄膜をガラス板表
 面に形成した。反射率は 1.0 % であった。

比較例 1 ~ 2

合成例 1 で合成した $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}$
 $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 及び合成例 2 で合成した $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$

CF_3 CF_3
 $|$ $|$
 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を実施例
 1 と同様の方法でガラス板に塗布、処理後、水

例 1 と同様の方法でシラン化合物と反応させ、
 反応生成物をガラス板表面に塗布、処理し、水
 及びヘキサデカンの接触角を測定した。

測定結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	生 成 物	接 触 角	
		水	ヘキサ デカン
実施例 5	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ / $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (\bar{n} 6)	123°	85°
" 6	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ / $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (\bar{n} 9)	115°	75°
" 7	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ / $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (\bar{n} 9)	117°	76°
" 8	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ / $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (\bar{n} 9)	114°	75°
" 9	$\text{C}_n\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 / \text{Si}$ $(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	115°	76°
" 10	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}$ $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 / \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (\bar{n} 9)	113°	72°

及びヘキサデカンの接触角を測定した。それぞ
 れの測定結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	生 成 物	接 触 角	
		水	ヘキサ デカン
実施例 1	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ / $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (\bar{n} 9)	125°	85°
" 3	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_3\text{CONH}$ $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 / \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	120°	81°
比較例 1	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (\bar{n} 9)	105°	70°
" 2	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_3\text{CONH}$ $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	95°	65°

実施例 5 ~ 10

R₂ 基含有シラン化合物を異にする他は合成
 例 1 と同様の方法で反応生成物を得た後、実施

実施例 11

実施例 2 において、実施例 1 の反応生成物の
 代わりに実施例 10 の生成物を使用した他は同様
 に処理したガラス板の反射率は 1.2 % であった。

実施例 12 ~ 14

合成例 1 で得た $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 を使用して、シラン化合物を異にする他は実施
 例 1 と同様の反応方法で得た反応生成物をガラ
 ス表面に塗布、処理し、水及びヘキサデカンの
 接触角を測定した。測定結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	生 成 物	接 触 角	
		水	ヘキサ デカン
実施例 12	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ / SiCl_4 (\bar{n} 9)	120°	80°
" 13	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ / HSiCl_3 (\bar{n} 9)	118°	78°
" 14	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ / CH_3SiCl_3 (\bar{n} 9)	118°	78°

THIS PAGE BLANK (USPTO)